МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЮ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»



Научный совет по
аналитическим методам

Химические и спектральные методы
Методика № 172 - С

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ, ТИТАНА, АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА, КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ, МАРГАНЦА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДНОМ И НЕРУДНОМ МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ, ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПЛАМЕННЫМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

(редакция 2010 г.)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2010

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЮ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»



Научный совет по
аналитическим методам

Химические и спектральные методы
Методика № 172 - С

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ, ТИТАНА, АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА, КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ, МАРГАНЦА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДНОМ И НЕРУДНОМ МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ, ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПЛАМЕННЫМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

(редакция 2010 г.)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2010

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа горных пород, рудного и нерудного минерального сырья, продуктов их первичной переработки, отвалов, отходов минерального происхождения, почв, донных отложений, золы растений для определения в них кремния, титана, алюминия, железа, кальция, магния и марганца пламенным атомно-абсорбционным методом.

Диапазоны измерений определяемых элементов и их оксидов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазоны определяемых содержаний

№ п/п	Элементы	Оксиды элементов	Диапазоны измерений, массовая доля, %	
			Элементы	Оксиды элементов
1	Si	SiO_2	0,23 – 23,0	0,50 – 50,0
2	Fe общ	$Fe_2O_{3\,(общ)}$	0,035 – 28,0	0,050 – 40,0
3	Al	Al_2O_3	0,050 – 16,0	0,10 – 30,0
4	Ca	CaO	0,070 – 21,0	0,10 – 30,0
5	Mg	MgO	0,030 – 24,0	0,050 – 40,0
6	Ti	TiO_2	0,060 – 3,0	0,10 – 5,0
7	Mn	MnO	0,0040 – 4,0	0,0050 – 5,0

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Граница суммарной погрешности результата измерений массовой доли элементов и их оксидов в определяемых объектах приведены в таблице 2.

Указанные в таблице 2 погрешности соответствуют требованиям к погрешности измерений, установленным ОСТ 41-08-212-04, ГОСТ 17.4.3.03-85 и принятым в МПР России.

Таблица 2 – Диапазоны измерений, значения показателей точности (погрешности) повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений элементов и их оксидов, массовая доля, %	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r, массовая доля, %		Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, массовая доля, %		Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) ±Δ, массовая доля, %	
	Оксид элемента	Элемент	Оксид элемента	Элемент	Оксид элемента	Элемент
1	2	3	4	5	6	7
КРЕМНИЙ						
от 0,20 до 0,50 вкл.	-	0,06 С	-	0,12 С	-	0,24С
св. 0,50 до 1,0 вкл.	0,06 С	0,05 С	0,12 С	0,09 С	0,24С	0,18 С
св. 1,0 до 2,0 вкл.	0,05 С	0,035 С	0,093 С	0,07 С	0,18 С	0,14 С
св. 2,0 до 5,0 вкл.	0,034 С	0,025 С	0,068 С	0,05 С	0,13 С	0,10 С
св. 5,0 до 10,0 вкл.	0,025 С	0,016 С	0,050 С	0,032 С	0,10 С	0,06 С
св. 10,0 до 20,0 вкл.	0,016 С	0,008 С	0,032 С	0,016 С	0,06 С	0,03 С
св. 20,0 до 30,0 вкл.	0,010 С	0,005 С	0,019 С	0,010 С	0,04 С	0,02 С
св. 30,0 до 40,0 вкл.	0,007 С	-	0,013 С	-	0,03 С	-
св. 40,0 до 50,0 вкл.	0,005 С	-	0,010 С	-	0,02 С	-
ЖЕЛЕЗО, общ						
от 0,020 до 0,050 вкл	-	0,14 С	-	0,27 С	-	0,53 С
св. 0,050 до 0,10 вкл.	0,13 С	0,12 С	0,25 С	0,23 С	0,49 С	0,45 С
св. 0,10 до 0,20 вкл.	0,11 С	0,10 С	0,21 С	0,20 С	0,41 С	0,39 С
св. 0,20 до 0,50 вкл.	0,09 С	0,08 С	0,17 С	0,15 С	0,33 С	0,29 С
св. 0,50 до 1,0 вкл.	0,07 С	0,06 С	0,13 С	0,11 С	0,26 С	0,22 С
св. 1,0 до 2,0 вкл.	0,05 С	0,05 С	0,10 С	0,09 С	0,20 С	0,18 С
св. 2,0 до 5,0 вкл.	0,035 С	0,028 С	0,07 С	0,056 С	0,14 С	0,11 С
св. 5,0 до 10,0 вкл.	0,022 С	0,015 С	0,043 С	0,030 С	0,08 С	0,06 С
св. 10,0 до 20,0 вкл.	0,011 С	0,008 С	0,021 С	0,016 С	0,04 С	0,03 С
св. 20,0 до 30,0 вкл.	0,007 С	0,005 С	0,014 С	0,010 С	0,03 С	0,02 С
св. 30,0 до 40,0 вкл.	0,006 С	-	0,011 С	-	0,02 С	-
АЛЮМИНИЙ						
от 0,050 до 0,10 вкл.	-	0,12 С	-	0,24 С	-	0,47 С
св. 0,10 до 0,20 вкл..	0,13 С	0,09 С	0,25 С	0,18 С	0,49 С	0,35 С
св. 0,20 до 0,50 вкл.	0,09 С	0,07 С	0,18 С	0,14 С	0,35 С	0,27 С
св. 0,50 до 1,0 вкл.	0,07 С	0,06 С	0,14 С	0,11 С	0,27 С	0,22 С
св. 1,0 до 2,0 вкл.	0,06 С	0,04 С	0,11 С	0,085 С	0,22 С	0,17 С
св. 2,0 до 5,0 вкл.	0,04 С	0,030 С	0,085 С	0,060 С	0,17 С	0,12 С
св. 5,0 до 10,0 вкл.	0,033 С	0,021 С	0,065 С	0,041 С	0,13 С	0,08 С
св. 10,0 до 20,0 вкл.	0,019 С	0,013 С	0,038 С	0,025 С	0,07 С	0,05 С
св. 20,0 до 30,0 вкл.	0,013 С	-	0,026 С	-	0,05 С	-

1	2	3	4	5	6	7
КАЛЬЦИЙ						
от 0,050 до 0,10 вкл.	-	0,12 С	-	0,24 С	-	0,47 С
св. 0,10 до 0,20 вкл.	0,11 С	0,09 С	0,22 С	0,18 С	0,43 С	0,35 С
св. 0,20 до 0,50 вкл.	0,08 С	0,07 С	0,16 С	0,13 С	0,31 С	0,25 С
св. 0,50 до 1,0 вкл.	0,06 С	0,05 С	0,12 С	0,10 С	0,24 С	0,20 С
св. 1,0 до 2,0 вкл.	0,05 С	0,04 С	0,095 С	0,08 С	0,19 С	0,16 С
св. 2,0 до 5,0 вкл.	0,04 С	0,029 С	0,070 С	0,058 С	0,14 С	0,11 С
св. 5,0 до 10,0 вкл.	0,026 С	0,021 С	0,052 С	0,042 С	0,10 С	0,08 С
св. 10,0 до 20,0 вкл.	0,017 С	0,013 С	0,033 С	0,026 С	0,07 С	0,05 С
св. 20,0 до 30,0 вкл.	0,012 С	0,009 С	0,023 С	0,018 С	0,05 С	0,04 С
МАГНИЙ						
от 0,020 до 0,050 вкл	-	0,15 С	-	0,30 С	-	0,59 С
св. 0,050 до 0,10 вкл.	0,15 С	0,12 С	0,29 С	0,23 С	0,57 С	0,45 С
св. 0,10 до 0,20 вкл.	0,11 С	0,09 С	0,22 С	0,17 С	0,43 С	0,33 С
св. 0,20 до 0,50 вкл.	0,08 С	0,06 С	0,16 С	0,12 С	0,31 С	0,24 С
св. 0,50 до 1,0 вкл.	0,06 С	0,05 С	0,12 С	0,09 С	0,24 С	0,18 С
св. 1,0 до 2,0 вкл.	0,05 С	0,035 С	0,090 С	0,07 С	0,18 С	0,14 С
св. 2,0 до 5,0 вкл.	0,033 С	0,025 С	0,065 С	0,050 С	0,13 С	0,10 С
св. 5,0 до 10,0 вкл.	0,024 С	0,017 С	0,048 С	0,034 С	0,09 С	0,07 С
св. 10,0 до 20,0 вкл.	0,017 С	0,012 С	0,034 С	0,024 С	0,07 С	0,05 С
св. 20,0 до 30,0 вкл.	0,013 С	0,009 С	0,025 С	0,018 С	0,05 С	0,04 С
св. 30,0 до 40,0 вкл.	0,010 С	-	0,019 С	-	0,04 С	-
ТИТАН						
от 0,050 до 0,10 вкл.	-	0,07 С	-	0,14 С	-	0,27С
св. 0,10 до 0,20 вкл.	0,07 С	0,06 С	0,14 С	0,12 С	0,27 С	0,24 С
св. 0,20 до 0,50 вкл.	0,06 С	0,05 С	0,11 С	0,09 С	0,22 С	0,18 С
св. 0,50 до 1,0 вкл.	0,05 С	0,037 С	0,090 С	0,073 С	0,18 С	0,14 С
св. 1,0 до 2,0 вкл.	0,035 С	0,031 С	0,070 С	0,062 С	0,14 С	0,12 С
св. 2,0 до 5,0 вкл.	0,028 С	0,020 С	0,055 С	0,040 С	0,11 С	0,08 С
МАРГАНЕЦ						
от 0,0020 до 0, 0,0050 вкл	-	0,15 С	-	0,30 С	-	0,59 С
св. 0,0050 до 0, 0,010 вкл	0,15 С	0,14 С	0,29 С	0,27 С	0,57 С	0,53 С
св.0,010 до 0, 0,020 вкл	0,14 С	0,12 С	0,27 С	0,24 С	0,53 С	0,47 С
св. 0,020 до 0, 050 вкл	0,12 С	0,10 С	0,23 С	0,20 С	0,45 С	0,39 С
св. 0,050 до 0,10 вкл.	0,10 С	0,09 С	0,20 С	0,17 С	0,39 С	0,33 С
св. 0,10 до 0,20 вкл.	0,07 С	0,06 С	0,14 С	0,12 С	0,27 С	0,24 С
св. 0,20 до 0,50 вкл.	0,05 С	0,04 С	0,10 С	0,08 С	0,20 С	0,16 С
св. 0,50 до 1,0 вкл.	0,034 С	0,028 С	0,067 С	0,055 С	0,13 С	0,11 С
св. 1,0 до 2,0 вкл.	0,024 С	0,020 С	0,048 С	0,040 С	0,09 С	0,08 С
св. 2,0 до 5,0 вкл.	0,016 С	0,014 С	0,032 С	0,027 С	0,06 С	0,05 С

Примечание:

Диапазоны измерений определяемых элементов и их оксиды в соответствии с таблицей 1.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы.

3.1. Средства измерений

-Атомно-абсорбционный спектрофотометр любого типа с дейтериевой коррекцией фона или эффектом Зеемана.

-Спектральные лампы любого типа, излучающие спектр определяемых элементов.

-Весы лабораторные аналитические BP 221S, I (специального) класса точности с дискретностью 0,1 мг и средним квадратическим отклонением не более 0,3 мг по ГОСТ Р 53228-2008.

-Весы лабораторные CPA 6202S, II (высокого) класса точности с дискретностью 10 мг по ГОСТ Р 53228-2008.

-Колбы мерные 1-25 (100, 500, 1000)-2 по ГОСТ 1770-74.

-Пипетки мерные 1-2-1-5 по ГОСТ 29227-91;

-Пипетки мерные 1-2-5 (10) по ГОСТ 29169-91.

-Цилиндры мерные 1-5 (10, 25, 50, 100, 250, 500) по ГОСТ 1770-74.

3.2. Вспомогательное оборудование, посуда

-Газ ацетилен технический в баллонах, снабженных редуктором, по ГОСТ 5457-75.

-Газ пропан-бутан в баллонах, снабженных редуктором, по ГОСТ 15860-84.

-Газ оксид азота (I) в баллонах, снабженных обогреваемым редуктором, по ГОСТ 9293-74.

-Муфельная печь с регулируемой температурой нагрева не ниже 1200°С, СНОЛ 12/1200.

-Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-63.

-Мешалка магнитная ММ-5 по ТУ 25-11.834-89.

-Стаканы термостойкие В-1-50 (100, 250, 400) ТХС по ГОСТ 25336-82.

-Воронки В-36-80 ХС по ГОСТ 25336-82.

-Тигли платиновые 100-7 по ГОСТ 6563-75.

-Чашки платиновые 122-2 (3) по ГОСТ 6563-75.

-Тигли стеклоуглеродные СУ 2000 по ТУ 48-20-117-92.

-Стаканы 8-2-100, ТХС по ГОСТ 25336-82.

-Стаканы полиэтиленовые 250 $см^3$.

-Тигли корундовые.

3.3. Стандартные образцы состава

- Стандартные образцы состава (МСО, ГСО, ОСО) с аттестованным содержанием массовой доли оксида алюминия от 0,1 до 20,0%, оксида железа (общ.) от 0,05 до 40,0%, оксида кальция от 0,10 до 30,0%, оксида кремния от 0,50 до 50,0%, оксида магния от 0,05 до 40,0%, оксида марганца (II) от 0,005 до 5,0%, оксида титана от 0,2 до 5,0% установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (табл.2).

3.4. Реактивы и материалы

- Азотная кислота, хч по ГОСТ 4461-77.
- Серная кислота, хч по ГОСТ 4204-77.
- Соляная кислота, хч по ГОСТ 3118-77.
- Фтористоводородная кислота по ГОСТ 10484-78.
- Алюминий металлический, 99,9 по ГОСТ 11069-2001.

- Железо карбонильное, радиотехническое по ГОСТ 13610-79.
- Калий азотнокислый, хч по ГОСТ 4217-77.
- Кальций углекислый, хч по ГОСТ 4530-76.
- Кремния оксид, хч по ГОСТ 9428-73.
- Лантан азотнокислый, 6-водный, хч по ТУ 6-09-4676-83.
- Лантана оксид (III), марка ЛаО-Д по ГОСТ 48-194-81.
- Магния оксид, чда по ГОСТ 4526-75.
- Марганец электролитический 99,9 по ГОСТ 6008-90.
- Натрий углекислый (сода), хч по ГОСТ 83-79.
- Натрий тетраборнокислый, 10-водный (бура), хч по ГОСТ 4199-76.
- Натрий хлористый, хч по ГОСТ 4233-77.
- Титана оксид, хч по ГОСТ 9808-84.
- Водорода пероксид, чда по ГОСТ 10929-76.
- Уголь активированный, древесный, порошкообразный (для очистки ацетилена) по ГОСТ 4453-74.
- Фильтры обеззоленные (белая и синяя ленты), диаметром 7 см и 9 см по ТУ 6-09-1678-96.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- Вода бидистиллированная или дионизированная (дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72, перегнанная повторно или пропущенная через колонку с ионообменной смолой), по ГОСТ 20298-74.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды, вспомогательного оборудования, стандартных образцов, с характеристиками не хуже, чем приведенные в п.п. 3.1-3.3.

4. МЕТОД АНАЛИЗА

Методика атомно-абсорбционного определения породообразующих элементов (кремния, титана, алюминия, железа, кальция, магния и марганца) заключается в разложении анализируемого образца смесью кислот (H_2SO_4 + HNO_3 + HF) или сплавлением со смесью соды и буры, распылении полученного раствора в воздушно-ацетиленовое пламя или в пламя смеси оксида азота (I) и ацетилена и измерении величины поглощения резонансного излучения нейтральными атомами определяемых элементов, образующимися в процессе атомизации пробы. Источником резонансного излучения служат спектральные лампы, излучающие спектры определяемых элементов.

При введении раствора в плазму пламени в течение короткого времени пребывания атомов в зоне, просвечиваемой резонансным излучением, происходят сложные термохимические процессы: испарение растворителя, плавление твердых частиц, испарение образца, диссоциация молекул с образованием нейтральных атомов, возбуждение и ионизация атомов [1].

В пламени также возможно образование новых молекул и радикалов в результате взаимодействия определяемых элементов с компонентами матрицы и с содержащимися в пламени радикалами (O, OH, CH_3, CN и др.).

В стационарном состоянии все эти процессы находятся в относительном равновесии. При изменении состава раствора проб, состава горючей смеси, высоты аналитической зоны пламени изменяется концентрация и распределение свободных атомов в объеме пламени [2]. Это относится в основном к элементам, образующим труднодиссоциирующие соединения. В их число входят кремний, алюминий, титан, кальций, магний. При определении этих элементов нужно строго соблюдать условия измерения их абсорбции. Небольшие отклонения от оптимальных условий измерения вызывают значительные изменения величины абсорбции.

В инструкции приведены условия измерения абсорбции элементов для приборов с однократным похождением луча от спектральной лампы через пламя.

При использовании приборов с многократным прохождением луча света через пламя ряд величин (высоту аналитической зоны пламени, взаимные влияния элементов раствора) надо уточнять [3, 4].

Измерение абсорбции кремния, проводят в обогащенном горючем пламени оксида азота (I) – ацетилен, (режим «красная корона»), а кальция и магния – в обедненном горючим пламени оксид азота – ацетилен.

Измерение абсорбции кальция и магния в пламени воздух – ацетилен возможно, но необходимо учитывать, что в этом случае влияние состава раствора на абсорбцию проявляется сильнее.

Абсорбцию железа и марганца измеряют в пламени ацетилен-воздух.

Анализируемые растворы должны быть 0,7М по соляной кислоте, т.к. в интервале концентраций от 0,5М до 1,0М величина абсорбции всех определяемых элементов постоянна.

Концентрация соляной кислоты 0,7М в анализируемом растворе является также оптимальной для удержания кремнекислоты в растворе [5]. Для подавления ионизации элементов в пламени в анализируемый раствор вводят соли натрия. Для предотвращения образования в пламени труднодиссоциирующих соединений в анализируемый раствор вводят конкурирующий реагент – соли лантана. 1 $см^3$ анализируемого раствора 0,7М по соляной кислоте должен содержать 1-3 мг натрия и 10 мг лантана.

Концентрации породообразующих и сопутствующих элементов, до которых они не влияют на величину абсорбции определяемых элементов приведены в таблицах 3 и 4.

Если содержания или соотношения сопутствующих элементов в анализируемых растворах превышают указанные в таблицах 3 и 4, то используют следующие способы по устранению взаимных влияний элементов:

- градуировочные и анализируемые растворы уравнивают по содержанию мешающих элементов;

- используют градуировочные растворы, приготовленные из стандартных образцов состава (СОС), близких по составу пробам;

- дополнительно разбавляют анализируемый раствор.

Таблица 3 - Взаимное влияние определяемых и сопутствующих элементов в растворах 0,7М по соляной кислоте, содержащих в 1 $см^3$ 2,7 мг натрия и 10 мг лантана Пламя: оксид азота (I) – ацетилен

Определяемые элементы, мкг/$см^3$	Концентрация оксидов элементов, мг/$см^3$							
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	Cr_2O_3
SiO_2>20	–	0,4	1,0	0,5	0,7	0,7	1,0	0,2
TiO_2> 20	0,8	–	0,20	0,8	0,8	0,6	1,0	0,2
Al_2O_3> 10	0,7	0,2	–	1,0	1,0	1,0	1,0	0,2
Fe_2O_3> 2	1,0	1,0	2,0	–	2,0	2,5	1,0	0,3
CaO> 2	0,4	0,4	CaO:Al_2O_3 1:200	1,0	–	2,5	2,0	0,3
MgO> 0,5	0,5	0,4	MgO:Al_2O_3 1:300	2,0	2,0	–	2,0	0,2
MnO> 1	1,0	1,0	2,8	3,0	1,0	1,0	–	0,3

Таблица 4 - Взаимное влияние определяемых и сопутствующих элементов в растворах 0,7М по соляной кислоте, содержащих в 1 $см^3$ 2,7 мг натрия и 10 мг лантана. Пламя: воздух – ацетилен

Определяемые элементы, мкг/$см^3$	Содержание оксидов элементов, мг/$см^3$							
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	Cr_2O_3
Fe_2O_3> 2	1,0	1,0	2,0	—	2,0	2,5	2,0	0,3
CaO> 2	0,2	0,2	CaO:Al_2O_3 1:200	1,0	—	2,0	1,0	0,2
MgO> 0,5	0,3	0,2	MgO:Al_2O_3 1:300	1,0	2,0	—	1,0	0,2
MnO> 1,0	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	—	0,5

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНАЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении анализа следует соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной

безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

При выполнении анализа необходимо соблюдать меры безопасности, предусмотренные в Инструкции по технике безопасности при лабораторных работах и руководстве по эксплуатации приборов.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению анализа и обработке его результатов допускают лиц, имеющих высшее или среднее техническое образование, опыт работы в химико-спектральной лаборатории. Специалист должен пройти соответствующий инструктаж, освоить метод.

Перед выполнением анализа оператор проводит оперативный контроль процедуры анализа в соответствии с ОСТ 41-08-214-04.

7. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

При подготовке к выполнению анализа и при его проведении необходимо соблюдать следующие условия:

температура окружающего воздуха, °С	20±5;
атмосферное давление, кПа (мм. рт. ст.)	101±4 (760±30);
относительная влажность воздуха, %	65±15;
напряжение в сети, В	220±22;
частота переменного тока, Гц	50±1.

8. ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб горных пород, рудного и нерудного минерального сырья, продуктов их первичной переработки, отвалов, золы растений осуществляют по действующим у заказчика нормативным документам.

Отбор почв проводят в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83, ГОСТ 17.4.4.02-84, донных отложений по ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3.2-2003, отходов минерального происхождения по ПНД Ф 12.4.2.1-99.

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-249-85.

9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА

9.1. Подготовка прибора к работе

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора. Прибор должен быть поверен.

9.2. Приготовление вспомогательных растворов

9.2.1. Азотная кислота, разбавленная 1:1

К объему дистиллированной воды прибавляют равный объем концентрированной азотной кислоты, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.2. Серная кислота, разбавленная 1:1

К объему дистиллированной воды осторожно приливают равный объем концентрированной серной кислоты, охлаждают на воздухе, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.3. Соляная кислота, разбавленная 1:1

К объему дистиллированной воды прибавляют равный объем соляной кислоты, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.4. Соляная кислота с молярной концентрацией 0,7 моль/дм^3

58 см^3 соляной кислоты 1:1 помещают в мерную колбу на 500 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.5. Раствор лантана с массовой концентрацией 100 мг/см^3

Навеску соли азотнокислого лантана массой 159 г помещают в стакан на 400 см^3, растворяют в 200-250 см^3 0,7 М соляной кислоты, переносят в мерную колбу на 500 см^3 (если нужно фильтруют), доливают той же кислотой до метки, перемешивают. Раствор устойчив в течение 3 месяцев.

Навеску оксида лантана (III) массой 59 г помещают в стакан на 400 см^3, смачивают водой и постепенно небольшими порциями приливают 278 см^3 соляной кислоты 1:1. После растворения оксида лантана раствор фильтруют в мерную колбу на 500 см^3, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор устойчив в течение 3 месяцев.

9.2.6. Раствор лантана с массовой концентрацией 20 мг/см^3

100 см^3 раствора лантана с массовой концентрацией 100 мг/см^3 помещают в мерную колбу на 500 см^3, доливают до метки 0,7М соляной кислотой. Раствор устойчив в течение 3 месяцев.

9.2.7. Раствор фона 1* с массовой концентрацией натрия 5,4 мг/см^3 для уравнивания солевого состава градуировочных и анализируемых растворов

Навеску 15 г смеси соды и буры помещают в стакан на 250 см^3, приливают 70 см^3 дистиллированной воды, прикрывают стакан стеклом во избежание разбрызгивания раствора и постепенно порциями добавляют 40 см^3 соляной

кислоты 1:1. Раствор переносят в мерную колбу на 1 дм^3, приливают 120 см^3 соляной кислоты 1:1, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.8. Раствор фона 2* с массовой концентрацией натрия 2,7 мг/см^3 и лантана 10 мг/см^3

Раствор используют для приготовления градуировочных растворов и для дополнительного разбавления анализируемых растворов, полученных после сплавления проб со смесью соды и буры.

Навеску 7,5 г смеси соды и буры помещают в стакан на 250 см^3 , приливают 50 см^3 дистиллированной воды, прикрывают стеклом и постепенно, порциями добавляют 20 см^3 соляной кислоты 1:1. Раствор переносят в мерную колбу на 1 дм^3, приливают 110 см^3 раствора соляной кислоты 1:1, 100 см^3 раствора лантана (100 мг/см^3), доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор устойчив в течение 9 месяцев.

9.2.9. Раствор фона 3* с массовой концентрацией натрия 1 мг/см^3 и 10 мг/см^3 лантана для приготовления градуировочных растворов и дополнительного разбавления растворов, полученных после кислотного разложения проб.

Примечание:

При определении низких содержаний элементов, особенно кальция, растворы фона 1, 2, 3 готовят на бидистиллированной воде.

Навеску 2,8 г смеси соды и буры помещают в стакан на 250 см^3, приливают 50 см^3 дистиллированной воды, прикрывают стакан стеклом во избежание разбрызгивания раствора и постепенно порциями добавляют 10 см^3 соляной кислоты 1:1. Раствор переносят в мерную колбу на 1 дм^3, приливают 110 см^3 раствора соляной кислоты 1:1, 100 см^3 раствора лантана (100 мг/см^3), доливают до метки дистиллированной водой, перемешивают. Раствор устойчив в течение 6 месяцев.

9.2.10. Смесь соды и буры в отношении 2:1

Навеску буры массой 100 г обезвоженной при 300-400°С тщательно растирают с содой, массой 200 г, в агатовой ступке. К 300 г смеси добавляют 0,5 – 1,0 г азотнокислого калия и перемешивают. Смесь хранят в банке с притертой пробкой. Срок хранения 6 месяцев.

9.3. Приготовление градуировочных растворов

Для каждого определяемого элемента готовят градуировочный раствор, содержащий 1 мг оксида элемента в 1 $см^3$.

9.3.1. Приготовление раствора оксида кремния

Навеску массой 0,5000 г оксида кремния свежепрокаленного при 1100-1200°С до постоянной массы, смешивают в платиновом тигле с 3 г смеси соды и буры. Тигель закрывают крышкой и сплавляют в муфельной печи, предварительно нагретой до 900°С, в течение 20 минут. Остывший тигель вместе с крышкой переносят в полиэтиленовый стакан на 250 $см^3$, добавляют 30 $см^3$ горячей дистиллированной воды и оставляют на ночь. Плав выщелачивают, перемешивая раствор полиэтиленовой палочкой или магнитной мешалкой. После полного разрушения плава приливают 19 $см^3$ соляной кислоты 1:1. Раствор переводят в мерную колбу на 500 $см^3$.

Переведение полученного раствора из стакана в мерную колбу осуществляют следующим образом:

- предварительно в мерную колбу на 500 $см^3$ помещают 4,5 г смеси соды и буры, 13 $см^3$ соляной кислоты 1:1, 100 $см^3$ дистиллированной воды,
- затем небольшими порциями при непрерывном помешивании в колбу вводят раствор кремнекислоты из стакана, приливают небольшими порциями при перемешивании 130 $см^3$ соляной кислоты 1:1. Объем раствора доводят до метки

дистиллированной водой, перемешивают. В 1 $см^3$ 0,7 М по соляной кислоте раствора содержится 1 мг SiO_2, 5,4 мг натрия. Раствор хранят в полиэтиленовой плотно закрытой банке. Раствор устойчив в течение 6 месяцев. Раствор должен быть прозрачным.

9.3.2. Приготовление раствора оксида титана

Навеску массой 0,1000 г оксида титана, предварительно прокаленного при 850-900°С до постоянной массы, помещают в платиновый тигель и смешивают с 1,5 г смеси соды и буры. Тигель закрывают крышкой и сплавляют в муфельной печи предварительно нагретой до 900°С в течение 20 минут. Остывший тигель вместе с крышкой переносят в полиэтиленовый стакан на 250 $см^3$, добавляют 30,0 $см^3$ горячей дистиллированной воды и оставляют на ночь. Плав выщелачивают, перемешивая раствор полиэтиленовой палочкой или магнитной мешалкой. После полного разрушения плава приливают при непрерывном перемешивании 19 $см^3$ соляной кислоты 1:1. Прозрачный раствор переносят в мерную колбу на 100 $см^3$. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. В 1 $см^3$ раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 1 мг TiO_2, 5,4 мг натрия. Раствор устойчив в течение одного года.

9.3.3. Приготовление раствора оксида магния

Навеску массой 1,000 г оксида магния прокаленного при 900°С до постоянной массы, помещают в жаропрочный стакан на 100 $см^3$, смачивают дистиллированной водой и растворяют в небольшом количестве 0,7М соляной кислоты при нагревании.

Раствор охлаждают и переносят в мерную колбу на 1 $дм^3$, доливают этой же кислотой до метки и перемешивают. В 1 $см^3$ раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 1 мг MgO. Раствор устойчив в течение года.

9.3.4. Приготовление раствора оксида кальция

Навеску 1,7849 г карбоната кальция, высушенного при 105°С до постоянной массы, помещают в стакан на 100 $см^3$, смачивают дистиллированной водой, растворяют в небольшом количестве 0,7М соляной кислоты при нагревании. Раствор охлаждают и переносят в мерную колбу на 1 $дм^3$, доливают этой же кислотой до метки и перемешивают. В 1 $см^3$ раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 1 мг CaO. Раствор устойчив в течение года.

9.3.5. Приготовление раствора оксида алюминия

Навеску металлического алюминия массой 0,5291 г помещают в стакан на 100 $см^3$, приливают 30 $см^3$ соляной кислоты 1:1. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Раствор переводят в мерную колбу на 1 $дм^3$, приливают 90 $см^3$ соляной кислоты 1:1 и доливают дистиллированной водой до метки. В 1 $см^3$ раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 1 мг Al_2O_3. Раствор устойчив в течение года.

9.3.6. Приготовление раствора оксида железа

Навеску металлического железа массой 0,6984 г помещают в стакан на 100 $см^3$, приливают 40 $см^3$ соляной кислоты 1:1. Стакан накрывают часовым стеклом и осторожно нагревают до растворения навески. Раствор переводят в мерную колбу на 1 $дм^3$, приливают 80 $см^3$ соляной кислоты 1:1 и доливают дистиллированной водой до метки. В 1 $см^3$ раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 1 мг Fe_2O_3. Раствор устойчив в течение года.

9.3.7. Приготовление раствора оксида марганца (II)

Навеску электролитического марганца массой 0,7744 г растворяют при нагревании в 30 $см^3$ азотной кислоты 1:1. Раствор упаривают до влажных солей, остаток двукратно обрабатывают соляной кислотой 1:1 и упаривают раствор досуха. Остаток растворяют в 20 $см^3$ соляной кислоты 1:1 с несколькими каплями пероксида

натрия. Прозрачный раствор переносят в мерную колбу на 1 дм^3, приливают 100 см^3 соляной кислоты 1:1, доводят до метки дистиллированной водой. В 1 см^3 раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 1 мг MnO. Раствор устойчив в течение года.

9.3.8. Приготовление раствора А

Используется для измерения абсорбции элементов в анализируемых растворах, полученных после сплавления пробы со смесью соды и буры. Готовят из растворов определяемых элементов с концентрацией 1 мг/см^3.

В мерную колбу на 1000 см^3 помещают по 200 см^3 растворов кремниевой кислоты и оксида алюминия, по 50 см^3 растворов оксида железа и титана, по 20 см^3 растворов оксидов кальция и магния, 10 см^3 раствора оксида марганца. В колбу приливают 250 см^3 раствора фона 1, 100 см^3 раствора лантана с концентрацией лантана 100 мг/см^3, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. В 1 см^3 раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 2,7 мг натрия и 10 мг лантана. Содержание оксидов определяемых элементов приведено в таблице 5.

9.3.9. Приготовление раствора Б

Используется для измерения абсорбции элементов в анализируемых растворах, полученных после кислотного разложения проб. Готовят из растворов определяемых элементов с концентрацией 1 мг/см^3.

В мерную колбу на 1000 см^3 помещают по 50 см^3 растворов оксида железа и титана, по 20 см^3 растворов оксидов кальция и магния, 10 см^3 раствора оксида марганца, 200 см^3 раствора оксида алюминия. В колбу приливают 135 см^3 раствора фона 1, 100 см^3 раствора лантана (1 см^3 содержит 100 мг лантана), доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают.

В 1 см^3 раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 1 мг натрия и 10 мг лантана. Содержание оксидов определяемых элементов в растворах приведено в таблице 5.

Таблица 5- Содержание оксидов определяемых элементов в рабочих растворах

Раствор	Содержание оксидов элементов в растворе, мкг/см^3						
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO
Раствор А	200	50	200	50	20	20	10
Раствор Б	–	50	200	50	20	20	10

9.4. Построение градуировочной характеристики

В мерные колбы на 100 см^3 вводят различные объемы рабочих растворов А или Б, в зависимости от способа разложения доливают объем раствора до метки раствором фона 2 при использовании раствора А или фоном 3 при применении раствора Б. Объем рабочих растворов и содержание оксидов определяемых элементов указаны в таблице 6.

Таблица 6 - Приготовление градуировочных растворов для построения градуировочной характеристики

№ раствора	Объем раствора, см^3	Содержание оксидов элементов в растворе, мкг/см^3						
		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO
I	0,5	1	1	0,25	0,25	0,1	0,1	0,05
II	1	2	2	0,5	0,5	0,2	0,2	0,1
III	2	4	4	1	1	0,4	0,4	0,2
IV	4	8	8	2	2	0,8	0,8	0,4
V	8	16	16	4	4	1,6	1,6	0,8
VI	20	40	40	10	10	4	4	2
VII	40	80	80	20	20	8	8	4
VIII	80	160	160	40	40	16	16	8

Растворы I-IV готовят в день применения на бидистиллированной воде, особенно растворы кальция, растворы V-VIII устойчивы в течение месяца. В качестве нулевого раствора используется раствор фона 2 или фона 3 в зависимости от способа разложения пробы. Измерения абсорбции проводят, как указано в п. 10.3. Градуировочную характеристику строят, откладывая по оси абсцисс концентрацию оксида элемента в растворе (мкг/см^3), по оси ординат – соответствующую величину атомной абсорбции.

9.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене реактивов одновременно с измерением анализируемых растворов. Средствами контроля являются приготовленные растворы для градуировки (не менее трех растворов, отвечающих по содержанию оксидов определяемых элементов приблизительно началу, середине и концу градуировочной характеристики).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого раствора градуировки следующего условия:

$$|C - C_0| \le 0{,}33 \cdot \Delta ,$$

где C - результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого оксида элемента в растворе для градуировки;

C_0 - аттестованное значение массовой концентрации оксида определяемого элемента в растворе для градуировки;

Δ - - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации оксида определяемого элемента в растворе для градуировки. Значения Δ приведены в таблице 2.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо приготовить и выполнить повторное его измерение с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика не стабильна, что может быть вызвано изменением условий анализа (давления и расхода газа, засорением распылителя и т.д.), выясняют причины. После устранения несоответствий готовят новые градуировочные растворы, по которым строят новую градуировочную характеристику.

10. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

10.1. Разложение пробы

Анализируемую пробу переводят в раствор одним из следующих способов: сплавляют со смесью соды и буры или обрабатывают смесью кислот ($HF+HNO_3+H_2SO_4$). Применение того или иного метода разложения определяется особенностью состава анализируемого материала и поставленной задачей. В том случае, если определять кремний не требуется, то желательно применять метод кислотного разложения, т.к. в этом случае устраняется влияние кремния на определение кальция, магния, алюминия.

10.1.1. Разложение сплавлением со смесью соды и буры

Навеску пробы массой 0,1000 г, истертой до 0,071 мм и высушенной в сушильном шкафу до постоянной массы при 105-110°С, перемешивают в платиновом тигле с 1,5 г смеси соды и буры. Тигель закрывают крышкой и помещают на 10-20 минут в муфельную печь, нагретую до 900°С. Остывший тигель вместе с крышкой переносят в полиэтиленовый стакан на 250 $см^3$, добавляют 30 $см^3$ горячей дистиллированной воды и оставляют на ночь. Плав выщелачивают, перемешивая раствор полиэтиленовой палочкой или магнитной мешалкой. После полного разрушения плава приливают при непрерывном помешивании 16 $см^3$ соляной кислоты 1:1. Перемешивание продолжают до полного растворения осадка гидроксидов. Если в осадок выпадает оксид марганца (IV), добавляют несколько капель пероксида водорода и перемешивают. Если осадок полностью не растворился, содержимое переносят в стеклянный стакан и растворяют осадок, осторожно нагревая, но не доводя до кипения. Прозрачный раствор сразу же переносят в мерную колбу на 100 $см^3$, обмывая дистиллированной водой стакан и тигель. Остывший раствор доливают дистиллированной водой до метки,

перемешивают. Полученный 0,7М по соляной кислоте раствор содержит 5,4 г/см^3 натрия. По ходу анализа ведут «контрольный» опыт.

10.1.2. Разложение смесью кислот (фтористоводородной, азотной и серной)

Навеску массой 0,1000 – 0,5000 г, в зависимости от предполагаемого содержания оксидов элементов, истертой до 0,071 мм и высушенной в сушильном шкафу до постоянной массы при 105-110°С, помещают в платиновую чашку или стеклоуглеродный тигель, смачивают дистиллированной водой, добавляют 10-20 см^3 фтористоводородной кислоты, 1-2 см^3 азотной кислоты, 10 см^3 серной кислоты 1:1 и нагревают на плитке до начала выделения паров серной кислоты. Чашку снимают с плитки, охлаждают, приливают 10 см^3 фтористоводородной кислоты и снова нагревают до начала выделения паров. Остывший остаток дважды обрабатывают дистиллированной водой, упаривают почти досуха, приливают 6 см^3 соляной кислоты 1:1 и 10 см^3 дистиллированной воды, нагревают, переносят содержимое чашки в стакан, обмывая чашку небольшим количеством дистиллированной воды, и кипятят раствор в течение 2-3 минут. Если проба разложилась полностью, добавляют 6 см^3 соляной кислоты 1:1, раствор переносят в мерную колбу на 100 см^3, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Если проба разложилась не полностью, раствор фильтруют через фильтр «белая лента» диаметром 9 см в мерную колбу на 100 см^3. Фильтр с нерастворившимся остатком промывают три раза дистиллированной водой, помещают в платиновый тигель, подсушивают, озоляют, сплавляют с 0,3 г смеси соды и буры по п. 10.1.1.

Плав растворяют в 6 см^3 соляной кислоты 1:1 и присоединяют к раствору в мерной колбе. Тигель обмывают дистиллированной водой, раствор в колбе доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Получают раствор 0,7М по соляной кислоте. По ходу анализа ведут «контрольный» опыт.

10.1.3. Анализ проб с повышенным содержанием органического вещества (почвы, донные отложения)

При анализе проб с повышенным содержанием органического вещества (почвы, донные отложения) навеску пробы помещают в платиновый тигель (при разложении сплавлением со смесью соды и буры) или стеклоуглеродный тигель (платиновую чашку) при разложении смесью кислот. Ставят в холодную муфельную печь, которую постепенно нагревают до 600°С и прокаливают при данной температуре в течение 3 – 4-х часов до полного озоления пробы.

Далее ведут анализ в зависимости от выбранного способа пробоподготовки как описано в пунктах 10.1.1. или 10.1.2.

10.2. Подготовка анализируемых растворов проб к измерению

10.2.1. Подготовка растворов, полученных после сплавления проб смесью соды и буры

В мерную колбу с притертой пробкой на 25 $см^3$ помещают мерным цилиндром равные объемы анализируемого раствора и раствора лантана, содержащего 20 $мг/см^3$ лантана (п. 9.2.6), перемешивают. Полученный раствор 0,7М по соляной кислоте, содержит в 1 $см^3$ 2,7 мг натрия и 10 мг лантана.

10.2.2. Подготовка растворов, полученных после кислотного разложения проб.

В мерную колбу с притертой пробкой на 25 $см^3$ помещают 2, 5 и 10 $см^3$ раствора пробы (в зависимости от предполагаемой концентрации элементов), 5 $см^3$ фона 1 независимо от объема аликвотной части, 2,5 $см^3$ раствора лантана, содержащего 100 $мг/см^3$ лантана (п. 9.2.5), объем раствора доводят до метки 0,7М соляной кислотой. Полученный раствор 0,7М по соляной кислоте, содержит в 1 $см^3$ 1 мг натрия и 10 мг лантана.

10.3. Измерение атомной абсорбции определяемых элементов

Настраивают прибор на режим измерения абсорбции одного из определяемых элементов в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора и условиями измерения, приведенными в таблице 7.

В растворах проб, подготовленных одним из указанных выше в п. 10.2 способов, измеряют значение атомной абсорбции элементов. Если значение абсорбции определяемого элемента не укладывается в верхний предел линейности градуировочной характеристики, то анализируемый раствор дополнительно разбавляют фоном 2 или фоном 3 в зависимости от способа разложения пробы.

Величину атомной абсорбции измеряют одним из двух методов: метод градуировочной характеристики и метод ограничивающих растворов.

Метод градуировочной характеристики применяют для обычных типовых измерений при массовой доли оксидов элемента не более 5%. При измерении абсорбции элементов этим методом измеряют последовательно градуировочные и анализируемые растворы. Измерение абсорбции повторяют трижды. При переходе к измерениям абсорбции в следующем растворе систему распыления промывают дистиллированной водой в течение 5-7 сек. Через каждые десять-пятнадцать измерений проводят контроль стабильности градуировочной характеристики (п. 9.5).

Для расчетов концентрации элементов в растворе берут среднее арифметическое значение абсорбции из трех измерений, учитывая значение абсорбции элемента в «контрольном» опыте.

Метод ограничивающих растворов применяют для определения оксидов элемента с массовой долей более 5%. При измерении абсорбции этим методом предварительно устанавливают ориентировочную концентрацию оксида элемента в растворе по методу градуировочной характеристики. Затем выбирают два градуировочных раствора, в одном из которых концентрация оксида определяемого элемента незначительно ниже, а в другом – выше, чем в анализируемом растворе.

Растворы распыляют в пламя в следующей последовательности: градуировочный раствор с меньшей концентрацией оксида определяемых элементов, анализируемый раствор и градуировочный раствор с большей концентрацией оксида элементов, чем в анализируемом растворе. Чтобы исключить влияние условий измерения, повторяют измерения в обратном порядке.

Берут среднее значение абсорбции из 2-х измерений. По значениям абсорбции двух градуировочных растворов строят градуировочную характеристику и находят концентрацию оксидов элементов в анализируемом растворе, учитывая величину абсорбции в «контрольном» опыте.

Примечание:

По ходу анализа одновременно с партией проб выполняют «контрольный» опыт, результаты которого вычитают из результатов анализа.

Таблица 7 - Условия атомно-абсорбционного определения элементов

Элемент	Резонансная линия, нм	Ширина щели, мм	Тип пламени	Высота наблюдения от торца горелки, мм	Характеристическая концентрация, мкг/см^3	Интервал линейности градуировочной характеристики, мкг/см^3	Расход газа, дм^3/мин	
							окислителя (N_2O, воздух)	горючего (C_2H_2)
Si	251,9	0,2	N_2O - C_2H_2 обогащенное	2 – 5	1,8	5,0 - 200	13,3	8,3 - 8,5
			N_2O - C_2H_2 обедненное	5 – 10	5,0	40,0 - 300	13,3	7,4 - 7,9
Ti	394,3	0,2	N_2O - C_2H_2 обогащенное	2 – 5	1,9	5 - 200	13,3	8,3 - 8,5
Al	309,3	0,7	N_2O - C_2H_2 обогащенное	2 – 5	1,0	2,5 - 50	13,3	8,3 - 8,5
Fe	248,3	0,2	воздух - C_2H_2 стехиометрическое	5 – 10	0,1	0,5 - 20	19,5	4,7 - 9,2
Ca	422,7	0,7	N_2O - C_2H_2 обедненное	5 – 10	0,03	0,3 - 10,0	13,3	7,4 - 7,9
			воздух - C_2H_2 стехиометрическое	10	0,09	0,5 - 10,0	19,5	4,7 -5,2
Mg	285,2	0,7	N_2O - C_2H_2 обедненное	10	0,005	0,05 - 2,0	13,3	7,4 - 7,9
			воздух - C_2H_2 стехиометрическое	10	0,005	0,03 - 2,0	19,5	4,7 -5,2
Mn	279,4	0,2	воздух - C_2H_2 стехиометрическое	5 – 10	0,03	0,2 - 10	19,5	4,7 -5,2

11. ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Вычисление результатов анализа для определения массовой доли оксидов элементов (%) проводится следующим образом:

11.1. При работе по методу градуировочной характеристики и методу ограничивающих растворов массовая доля (%) определяемого элемента рассчитывают по формуле:

$$C_x = \frac{C \cdot V \cdot K_1}{H \cdot 10^{-4}},$$

где C_x - массовая доля оксида определяемого элемента в пробе, %

C - концентрация элемента в растворе, найденная по градуировочной характеристики, с учетом «контрольного» опыта, мкг/см^3;

V - общий объём раствора, полученного при разложении пробы (объем мерной колбы), см^3;

K_1 - коэффициент, показывающий, во сколько раз разбавлен раствор;

H - навеска пробы, г.

Если результат анализа необходимо пересчитать с оксида элемента на элемент, то полученное значение массовой доли оксида элемента умножают на коэффициент пересчета(таблица 8).

Таблица 8 – Коэффициенты пересчета оксида определяемого элемента в элемент

	Коэффициент пересчета, K_2
Si/SiO_2	0,467
Fe/Fe_2O_3	0,699
Al/Al_2O_3	0,529
Ca/CaO	0,715
Mg/MgO	0,603
Ti/TiO_2	0,600
Mn/MnO	0,774

11.2. За результат анализа принимают среднее арифметическое значение двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости. Значения предела повторяемости (r) для двух результатов параллельных определений приведены в таблице 9.

11.3. Расхождения между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должны превышать предела воспроизводимости $R = 2{,}77\sigma_R$. Если абсолютное расхождение между результатами двух измерений не превышает R, эти результаты анализа считают согласующимися, и в качестве окончательного результата может использоваться их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости указаны в таблице 9. Если предел воспроизводимости *R* превышен, выясняют причины этого превышения (ГОСТ Р ИСО 5725-6, раздел 5.3).

Таблица 9 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P = 0,95

Диапазон измерений элементов и их оксидов, массовая доля, %	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r, массовая доля, %		Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, массовая доля, %	
	Оксид элемента	Элемент	Оксид элемента	Элемент
1	2	3	4	5
КРЕМНИЙ				
от 0,20 до 0,50 вкл.	-	0,17 С	-	0,33 С
св. 0,50 до 1,0 вкл.	0,17 С	0,12 С	0,33 С	0,25 С
св. 1,0 до 2,0 вкл.	0,13 С	0,10 С	0,26 С	0,19 С
св. 2,0 до 5,0 вкл.	0,09 С	0,07 С	0,19 С	0,14 С
св. 5,0 до 10,0 вкл.	0,07 С	0,04 С	0,14 С	0,09 С
св. 10,0 до 20,0 вкл.	0,04 С	0,02 С	0,09 С	0,04 С
св. 20,0 до 30,0 вкл.	0,03 С	0,01 С	0,05 С	0,03 С
св. 30,0 до 40,0 вкл.	0,02 С	-	0,04 С	-
св. 40,0 до 50,0 вкл.	0,01 С	-	0,03 С	-

1	2	3	4	5
ЖЕЛЕЗО, общ.				
от 0,020 до 0,050 вкл	-	0,37 С	-	0,75 С
св. 0,050 до 0,10 вкл.	0,35 С	0,32 С	0,69 С	0,64 С
св. 0,10 до 0,20 вкл.	0,29 С	0,28 С	0,58 С	0,55 С
св. 0,20 до 0,50 вкл.	0,24 С	0,21 С	0,47 С	0,42 С
св. 0,50 до 1,0 вкл.	0,18 С	0,15 С	0,36 С	0,30 С
св. 1,0 до 2,0 вкл.	0,14 С	0,12 С	0,28 С	0,25 С
св. 2,0 до 5,0 вкл.	0,10 С	0,08 С	0,19 С	0,16 С
св. 5,0 до 10,0 вкл.	0,06 С	0,04 С	0,12 С	0,08 С
св. 10,0 до 20,0 вкл.	0,03 С	0,02 С	0,06 С	0,04 С
св. 20,0 до 30,0 вкл.	0,02 С	0,01 С	0,04 С	0,03 С
св. 30,0 до 40,0 вкл.	0,02 С	-	0,03 С	-
АЛЮМИНИЙ				
от 0,050 до 0,10 вкл.	-	0,33 С	-	0,66 С
св. 0,10 до 0,20 вкл..	0,35 С	0,25 С	0,69 С	0,50 С
св. 0,20 до 0,50 вкл.	0,25 С	0,19 С	0,50 С	0,39 С
св. 0,50 до 1,0 вкл.	0,19 С	0,15 С	0,39 С	0,30 С
св. 1,0 до 2,0 вкл.	0,15 С	0,12 С	0,30 С	0,24 С
св. 2,0 до 5,0 вкл.	0,12 С	0,08 С	0,24 С	0,17 С
св. 5,0 до 10,0 вкл.	0,09 С	0,06 С	0,18 С	0,11 С
св. 10,0 до 20,0 вкл.	0,05 С	0,03 С	0,11 С	0,07 С
св. 20,0 до 30,0 вкл.	0,04 С	-	0,07 С	-
КАЛЬЦИЙ				
от 0,050 до 0,10 вкл.	-	0,33 С	-	0,66 С
св. 0,10 до 0,20 вкл.	0,30 С	0,25 С	0,61 С	0,50 С
св. 0,20 до 0,50 вкл.	0,22 С	0,18 С	0,44 С	0,36 С
св. 0,50 до 1,0 вкл.	0,17 С	0,14 С	0,33 С	0,28 С
св. 1,0 до 2,0 вкл.	0,13 С	0,11 С	0,26 С	0,22 С
св. 2,0 до 5,0 вкл.	0,10 С	0,08 С	0,19 С	0,16 С
св. 5,0 до 10,0 вкл.	0,07 С	0,06 С	0,14 С	0,12 С
св. 10,0 до 20,0 вкл.	0,05 С	0,04 С	0,09 С	0,07 С
св. 20,0 до 30,0 вкл.	0,03 С	0,02 С	0,06 С	0,05 С
МАГНИЙ				
от 0,020 до 0,050 вкл	-	0,42 С	-	0,83 С
св. 0,050 до 0,10 вкл.	0,40 С	0,32 С	0,80 С	0,64 С
св. 0,10 до 0,20 вкл.	0,30 С	0,24 С	0,61 С	0,47 С
св. 0,20 до 0,50 вкл.	0,22 С	0,17 С	0,44 С	0,33 С
св. 0,50 до 1,0 вкл.	0,17 С	0,12 С	0,33 С	0,25 С
св. 1,0 до 2,0 вкл.	0,12 С	0,10 С	0,25 С	0,19 С
св. 2,0 до 5,0 вкл.	0,09 С	0,07 С	0,18 С	0,14 С
св. 5,0 до 10,0 вкл.	0,07 С	0,05 С	0,13 С	0,09 С
св. 10,0 до 20,0 вкл.	0,05 С	0,03 С	0,09 С	0,07 С
св. 20,0 до 30,0 вкл.	0,03 С	0,02 С	0,07 С	0,05 С
св. 30,0 до 40,0 вкл.	0,03 С	-	0,05 С	-

1	2	3	4	5
ТИТАН				
от 0,050 до 0,10 вкл.	-	0,19 С	-	0,39 С
св. 0,10 до 0,20 вкл.	0,19 С	0,17 С	0,39 С	0,33 С
св. 0,20 до 0,50 вкл.	0,15 С	0,12 С	0,30 С	0,25 С
св. 0,50 до 1,0 вкл.	0,12 С	0,10 С	0,25 С	0,20 С
св. 1,0 до 2,0 вкл.	0,10 С	0,09 С	0,19 С	0,17 С
св. 2,0 до 5,0 вкл.	0,08 С	0,06 С	0,15 С	0,11 С
МАРГАНЕЦ				
от 0,0020 до 0, 0,0050 вкл	-	0,42 С	-	0,83 С
св. 0,0050 до 0, 0,010 вкл	0,40 С	0,37 С	0,80 С	0,75 С
св.0,010 до 0, 0,020 вкл	0,37 С	0,33 С	0,75 С	0,66 С
св. 0,020 до 0, 050 вкл	0,32 С	0,28 С	0,64 С	0,55 С
св. 0,050 до 0,10 вкл.	0,28 С	0,24 С	0,55 С	0,47 С
св. 0,10 до 0,20 вкл.	0,19 С	0,17 С	0,39 С	0,33 С
св. 0,20 до 0,50 вкл.	0,14 С	0,11 С	0,28 С	0,22 С
св. 0,50 до 1,0 вкл.	0,09 С	0,08 С	0,19 С	0,15 С
св. 1,0 до 2,0 вкл.	0,07 С	0,06 С	0,13 С	0,11 С
св. 2,0 до 5,0 вкл.	0,04 С	0,04 С	0,09 С	0,07 С

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$X \text{ и } \Delta,\ P = 0{,}95,$$

где X - результат анализа, выраженный массовой долей оксида определяемого элемента, %;

Δ - показатель точности применяемой методики количественного химического анализа.

Значения Δ приведены в таблице 2. Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение характеристики погрешности

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

Оперативный контроль исполнителем процедуры анализа в соответствии с ОСТ 41-08-214-04.

Приемочный контроль партии рабочих проб выполняется в соответствии с ОСТ 41-08-214-04.

Для обеспечения достоверности анализа должен выполнятся внутрилабораторный контроль правильности в соответствии с ОСТ 41- 08-265-04.

Для контроля систематических расхождений должен выполняться внешний лабораторный контроль по ОСТ 41-08-265-04.

ЛИТЕРАТУРА

1. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. "Наука", М. 1999.

2. Львов Б.В., Кругликов Л.К., Ползик И.К., Кауков Д.А. Теория пламенного атомно-абсорбционного анализа. Сообщение I. Распределение аэрозоля в пламени щелевых горелок. ЖАХ, 1975, 30, № 4, С. 945-950.

3. Воробьев В.С., Воронкова М.А., Пятова В.Н. и др. Атомно-абсорбционное определение кремния, титана, алюминия, железа, кальция, магния и марганца в силикатных, карбонатных горных породах и бокситах. В сб. "Методы химического анализа минерального сырья", № 15, М. ВИМС, 1977.

4. Воробьев В.С., Воронкова М.А., Пятова В.Н. и др. Атомно-абсорбционное определение породообразующих элементов в силикатных горных породах и бокситах. Зав. лаб., 1978, 44, № 4, с. 415-418.

5. Егорова С.Н. Методы выделения кремниевой кислоты и аналитического определения кремнезема. Изд. АН СССР, М-Л., 1959.

gost.e-ecolog.ru